

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-185672

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>C 09 D 11/00  
B 41 J 2/01  
C 09 D 11/02

識別記号

P S Z

庁内整理番号

6939-4 J

⑬ 公開 平成4年(1992)7月2日

PTF A  
PTH B6939-4 J  
6939-4 J  
8703-2C  
8703-2C

B 41 J 3/04

1 0 1 Y  
1 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全9頁)

⑭ 発明の名称 インクジェットプリンター用インクとその定着方法

⑮ 特 願 平2-317069

⑯ 出 願 平2(1990)11月20日

⑰ 発 明 者 辻 広 昌 己 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内

⑱ 出 願 人 三田工業株式会社 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

⑲ 代 理 人 弁理士 山本 秀策

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

インクジェットプリンター用インクとその定着方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 着色された樹脂粒子と、該着色樹脂粒子を分散し得る水性媒体と、を含有するインクジェットプリンター用インクであって、該水性媒体に、該水性媒体と該着色樹脂粒子の比重差が0.04未満となるように、水溶性化合物が溶解されていることを特徴とするインクジェットプリンター用インク。

2. 着色された樹脂粒子と、該着色樹脂粒子を分散し得る水性媒体と、を含有するインクジェットプリンター用インクであって、該水性媒体に、該着色樹脂粒子を水性媒体に分散させ得る水溶性分散安定剤が含有されていることを特徴とするインクジェットプリンター用インク。

3. ガラス転移点が10～200℃であり着色された樹脂粒子と、該着色樹脂粒子を分散し得る媒体と、

を含有するインクジェットプリンター用インクをインクジェットプリンターのノズルから記録紙上に噴出して画像を形成する工程、および

加熱手段によって該画像を加熱することにより該着色樹脂粒子を熔融させる工程、を包含するインクジェットプリンター用インクの定着方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、インクジェットプリンター用インクとその定着方法に関し、さらに詳しくは、記録紙に施したときのにじみが防止されたインクジェットプリンター用インクとその定着方法に関する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

インクジェット記録は、現像等のプロセスが不要で記録媒体として普通紙が使用可能であり、また印字のための動作音が静かであり、さらに任意の文字、図形等が記録でき、カラー化も容易であるという特徴を有している。

インクジェットプリンター用のインクとしては、従来から染料を溶解した溶液が使用されていたが、

記録紙にインクを施したとき、記録ドットににじみが発生して、画像に拡がりを生じたり、コントラストが低下する傾向があり、また記録された画像が耐水性に欠けるという欠点がある。

このため、染料を使用したインクジェットプリンター用インクにおいては、にじみの防止に多大の努力が払われており、例えば①水、有機溶媒及び水溶性染料の種類や配合量を組み合わせることによって、染料の溶媒に対する溶解度を5重量%以下とし、かつ溶媒の含有量を3～30%の範囲とした発明（特開昭62-124166号公報）、②インク中に特定のジエテル化合物を含有させた発明（特開昭62-32159号公報）、③インク中にヘキソースまたはその糖アルコールのアルキレンオキサイド付加物等；ペントースまたはその糖アルコールのアルキレンオキサイド付加物等或いはグルコースのアルキレンオキサイド付加物等を含有させた発明（特開昭62-15272、62-15273、62-15274号公報）、④界面活性物質を吸着樹脂により除去した水溶性直接染料、酸性染料を使用した発明（特開昭60

-49070号公報）等が提案されている。

これらの発明は、記録紙上でのインクのにじみの程度を低減させるのには有効であるとしても、記録紙を構成する繊維の毛細管現象によりインクがドットの周辺に拡がる傾向を完全に防止することは原理上できないものである。

そこで、本出願人は、特願平2-45686号において、記録紙上に噴出されたインクドットがにじまないようにしたインクジェットプリンター用インクとして、着色された樹脂粒子を水性媒体に分散させてなるインクを提案した。このようなインクを使用するときは、記録紙上に噴出されたインクに含まれる水性媒体は記録紙内へ浸透するが、着色樹脂粒子は記録紙の繊維間で形成される孔を通過できないために記録紙上に残り、従って、インクドットがにじむことはない。

このように、インクのにじみを防止するためには着色樹脂粒子の径を所定径より大きくすればよいが、着色樹脂粒子の径を大きくするにつれて、保管時の着色樹脂粒子の分散安定性が低下すると

いう欠点がある。これは、着色樹脂粒子の粒径を大きくするにつれてそのブラウン運動に起因する分散性が低下するために、例えば、着色樹脂粒子の比重が媒体の比重に比べて大きい場合には沈降するのである。さらに、樹脂粒子の粒径を大きくすると、記録紙への浸透性が低下するために、記録紙に対する着色樹脂粒子の定着性が低下することになる。従って、例えば、記録紙上に形成された画像に手などが触れると画像がこすれて判読できなくなるおそれもあった。

本発明は、上記の欠点を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、毛細管現象による水性媒体の記録紙への浸透にもかかわらず、記録紙上に最初に形成されたインクドットの拡がりやを全く生じずに、高濃度、高コントラスト及び高解像度の画像を形成することができ、しかも形成された画像が耐水性にも優れているインクジェットプリンター用インクを提供することにある。本発明の他の目的は、インクの保管時等の着色樹脂粒子の分散安定性を向上することができ

るインクジェットプリンター用インクを提供することにある。本発明のさらに他の目的は、記録紙に対する定着性を向上することができるインクジェットプリンター用インクの定着方法を提供することにある。

（課題を解決するための手段）

本発明のインクジェットプリンター用インクは、着色された樹脂粒子と、該着色樹脂粒子を分散し得る水性媒体と、を含有し、該水性媒体に、該水性媒体と該着色樹脂粒子の比重差が0.05以下となるように水溶性化合物が溶解されていることを特徴とし、そのことにより上記目的が達成される。

本発明のインクジェットプリンター用インクは、着色された樹脂粒子と、該着色樹脂粒子を分散し得る水性媒体と、を含有し、該水性媒体に、該着色樹脂粒子を水性媒体に分散させ得る水溶性分散安定剤が含有されていることを特徴とし、そのことにより上記目的が達成される。

本発明のインクジェットプリンター用インクの定着方法は、ガラス転移点が10～200℃であり着色

された樹脂粒子と、該着色樹脂粒子を分散し得る媒体と、を含有するインクジェットプリンター用インクをインクジェットプリンターのノズルから記録紙上に噴出して画像を形成する工程、および加熱手段によって該画像を加熱することにより該着色樹脂粒子を熔融させる工程、を包含し、そのことにより上記目的が達成される。

#### (作用)

本発明のインクジェットプリンター用インクは、着色剤として、従来の水溶性染料の代わりに着色された樹脂粒子を使用し、この着色樹脂粒子が水性媒体中に分散されたものである。従って、インクジェットプリンターのノズルから噴出されたインクドットは記録紙上でにじむことはない。このインクの記録紙への浸透機構を第1図において説明する。

第1図のステップAにおいて、記録紙1上にインクジェットノズル(図示せず)からインクを液滴2の形で噴射すると、ステップBに示すように、液滴2は記録紙1に衝突しドット5が形成される。

に比べて非常に大きい場合には、着色樹脂粒子の沈降速度はストークスの法則によって決定されて経時により着色樹脂粒子が沈降し、均一な分散性を有するインクが得られないのであるが、着色樹脂粒子の比重と水性媒体の比重とを所定範囲内とすることにより、着色樹脂粒子の沈降を防止し、およびその沈降した粒子の塊等によってインクジェットの目詰まりを起こすこともない。

さらに、インクに分散安定剤を含有させることにより、インクの分散安定性の向上に加えて定着性をも向上することができる。この機能を第2図(a)(b)に基づいて説明すると、分散安定剤7は図に示すように、その一部が着色樹脂粒子4の表面に吸着している。従って、このインクを記録紙1上に噴出すると、分散安定剤7は記録紙1との親和性が非常に高いので、画像形成後に水性媒体が蒸発すると、着色樹脂粒子4と記録紙1との間のバインダーとして分散安定剤7が作用することになり、着色樹脂粒子4を強固に記録紙1上に定着させることができる。

液滴2は、水性媒体3の連続相中に着色された樹脂粒子4が分散したもので成っている。上記ドット5の形成と同時に紙の毛細管現象により、紙の厚み方向及び面方向に水性媒体3が吸収渗透されて拡がりを生じるが、ステップCに示す通り、着色樹脂粒子4は紙表面に抄かれる形で残留してドット5の形状を維持する。このように、本発明のインクを使用すると、水性媒体が紙に渗透し拡がっても画像のにじみの発生が防止され、しかも形成される画像は紙表面に堆積される着色樹脂粒子からなり顔料効果を有することから、濃度が高くてコントラストが高く、解像力にも優れているという利点がある。また、形成された画像は樹脂からなるので、水と接触しても再溶解することがなく耐水性をも有している。

特に、本発明では、水性媒体に水溶性化合物を溶解して水性媒体と着色樹脂粒子との比重差を0.04未満とすることにより、インク保管時等の着色樹脂粒子の分散安定性を向上することができる。すなわち、着色樹脂粒子の比重が水性媒体の比重

本発明では、さらにガラス転移点が10～200℃の着色樹脂粒子を使用し、インクを記録紙上に噴出した後、加熱手段でインクを加熱すれば、インクに含まれる着色樹脂粒子を加熱熔融させて記録紙の繊維間に浸透させると共に、着色樹脂粒子同志を相互に融着させることにより記録紙への定着性をさらに向上することができる。

#### (発明の好適態様)

本発明に使用される着色樹脂粒子は、例えば、以下の方法に従って製造することができる。

まず、第3図の工程Aで示すように、乳化重合法や分散重合法により、水性媒体3中に球状の樹脂粒子4Aが分散したエマルジョンを形成させる。この樹脂粒子4Aはその粒径がサブミクロンとなるように制御されるのがよい。次いで、工程Bに示すように、このエマルジョン中に例えば分散染料等の染料6を投入し、樹脂粒子Aを染色させる。かくして、工程Cに示す通り、染料の實質上全てが染着した着色樹脂粒子4が形成され、この分散液は、そのまま、或いはインク製造に必要な諸換

作を施した後、インクジェットプリンター用インクとして使用する。

この樹脂粒子は、例えば、乳化重合法或いは重合体の後乳化（転相法）で形成された重合体の乳化重合体粒子や、分散重合法、即ち、単量体は溶解するがその生成重合体は溶解しない溶媒中で単量体を重合する方法により得られた分散重合体粒子を使用することができる。

これらの樹脂粒子の粒径はミクロンサイズまたはサブミクロンであることが、分散安定性及びノズル詰りの防止の点で好ましいが、そのコールターカウンタ法によるメジアン径は、0.01乃至20  $\mu\text{m}$  が好ましく、特に0.05乃至5  $\mu\text{m}$  の範囲にあるのがよい。

乳化重合体乃至分散重合体の粒子は、粒径を前述した範囲に調節する点を除けば、それ自体公知の任意の方法で製造できる。例えば、乳化重合法では、界面活性剤等の乳化剤を用いて、単量体を水性媒体中にミクロンサイズまたはサブミクロンの粒径に乳化分散させ、ラジカル重合開始剤の存

在下に乳化重合させる。分散重合法では、単量体を溶解するが、その生成重合体は溶解しない有機溶媒中に単量体を重合させる。この分散重合法では生成着色樹脂粒子の分散性を向上させるために、分散剤或いは更に分散助剤との組み合わせを用いるのがよい。

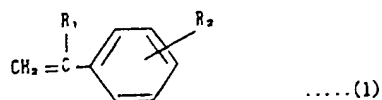
後乳化（転相法）で、乳化重合体を製造するには、重合体の溶解物乃至は溶液と、乳化剤とを含有する水性媒体とを、必要により高温高压下で混練して、重合体を連続相から分散粒子相に転相させる方法を用いることができ、この方法はラジカル重合タイプ以外の重合体から乳化重合体を製造するのに適したものである。

上記重合体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー等のオレフィン樹脂やオレフィン共重合体、ポリスチレンやスチレン共重合体の如きビニル芳香族炭化水素系重合体、（メタ）アクリル酸エステル重合体の如きアクリル系重合体；塩化ビニル系重合体ポリ

アミド、ポリエステル、ポリビニルアセタール樹脂、ニボキシ樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。

本発明では、微細でかつ粒径の均質な樹脂粒子を製造する上で、乳化重合法或いは分散重合法を用いるのが特に好ましく、これに用いる単量体は油溶性のもの、特にビニル芳香族炭化水素や（メタ）アクリル酸エステル類が好適である。

ビニル芳香族単量体としては、式

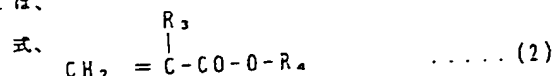


（式中、 $\text{R}_1$  は水素原子、低級アルキル基又はハロゲン原子であり、 $\text{R}_2$  は水素原子、低級アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、ニトロ基、或いはビニル基）

で表されるビニル芳香族炭化水素があり、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -クロロスチレン、*o*-、*m*-、*p*-クロロスチレン、*p*-エチルスチレン、ジビニルベン

ゼンの単独又は2種以上の組み合わせを挙げることができる。

また、（メタ）アクリル酸エステル単量体としては、



（式中、 $\text{R}_3$  は水素原子又は低級アルキル基、 $\text{R}_4$  は水素原子、炭素数12までの炭化水素基、ヒドロキシアルキル基、或いはビニルエステル基）で表されるアクリル系単量体があり、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、 $\beta$ -ヒドロキシアクリル酸エチル、 $\gamma$ -ヒドロキシアクリル酸プロピル、 $\delta$ -ヒドロキシアクリル酸ブチル、 $\beta$ -ヒドロキシメタクリル酸エチル、エチレングリコールジメタクリル酸エステル等が挙げられる。

これらの油溶性単量体は、単独又は2種以上の

組み合わせで使用し得る他、その樹脂粒子の改質、例えば染色性の向上や水分散安定性の向上の目的で、水溶性単量体の少量、例えば、全体当り1乃至30重量%、特に2乃至20重量%を共重合させることもできる。

この水溶性単量体としては、スルホン酸、リン酸、カルボン酸型等のアニオン性基を少なくとも一つ有するものであり、これらの酸基は、ナトリウム塩等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等の塩の形で遊離酸の形でよい。その適当な例は、スチレンスルホン酸、スチレンスルホン酸ナトリウム、2-アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸、2-アジッドホスホオキシエチルメタクリレート、2-アジッドホスホオキシエチルメタクリレート、3-クロロ2-アジッドホスホオキシプロピルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、クロトン酸、テトラヒドロテレフタル酸、イタコン酸、マレイン酸等である。

上記乳化剤としては、それ自体公知の任意のア

ニオン系或いはノニオン系の界面活性剤を使用することができ、この乳化剤は系中に0乃至10重量%、特に0乃至5重量%の濃度で存在するようにする。

この場合、系中の乳化剤が過剰に存在すると、インクジェットノズルの目詰まりの原因になることから、乳化剤濃度は樹脂粒子の分散安定性が保たれる最小限であることが好ましい。樹脂粒子表面に予め界面活性物質が強固に吸着している場合には乳化剤を添加する必要はない。

尚、単量体と水性媒体との量比は、一般に1:99乃至50:50の重量比で用いるのがよい。

分散重合に使用される重合開始剤としては、アゾビスイソプロチロニトリル等のアゾ化合物や、クメンヒドロペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、過酸化物など油溶性単量体に可溶なものが使用し得る。乳化重合に使用される開始剤としては過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、アゾビスイソプロチロアミド塩酸塩およびアゾビス

イソプロチロアミド硝酸塩などが使用される。この他にγ線、加速電子線のようなイオン化放射線や紫外線と各種光増感剤との組み合わせも使用し得る。

アゾ化合物、過酸化物等の重合開始剤の配合量は、所謂触媒量でよく、一般に仕込単量体当り0.1乃至10重量%の量で用いるのがよい。重合温度及び時間は公知のそれでよく、一般に40乃至100℃の温度で1乃至50時間の重合で充分である。

尚、反応系の攪拌は、全体として均質な反応が生じるような穏和な攪拌でよく、また酸素による重合抑制を防止するために、反応系を窒素等の不活性ガスで置換して重合を行ってもよい。

分散重合法の場合、用いる有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等の低級アルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル等のエステル類；ジメチルホルムアミド等のアミド類が、使用する単量体の種類に応じて適宜

選択使用される。これらの有機溶媒は、樹脂粒子の析出を調節する目的で、水との組合せでも用いることができる。

また、樹脂粒子の分散安定性を高める目的で、前述した界面活性の他に、高分子系の分散安定剤、例えば、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸塩、(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸-ビニルエーテル共重合体、メタアクリル酸-スチレン共重合体、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルアミド、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール等を用いることもできる。

樹脂粒子の染色に使用する染料は、樹脂粒子に選択的に染着するという見地から水不溶性染料であることが必要である。この水不溶性染料としては、分散染料、水不溶性含金染料、バット染料、油溶性染料等が挙げられる。この中でも、良好な染着性という点で分散染料が特に望ましい。勿論、

水性媒体中に認め得る量の溶解染料が存在しないとの条件下で、水溶性染料、例えば酸性染料、カチオン染料乃至塩基染料等も使用し得る。使用する染料の量は、一般に樹脂粒子基準で0.1乃至20重量%、特に1乃至10重量%の範囲が好ましい。

樹脂粒子の染色に際しては、樹脂粒子の水性分散液に、上記染料を投入し、樹脂粒子の染色を行うが、個々の樹脂粒子の合着が生じない温度で処理を行えばよい。この処理温度は、重合体の種類や染料の種類によっても相違するが、一般には樹脂粒子の軟化点+40℃よりも低い温度である。

このようにして得られた着色樹脂粒子のガラス転移点は10〜200℃が好ましく、さらに好ましくは30〜70℃である。本発明では、従来のカールソン法によるトナー粒子のガラス転移点に比べて低いガラス転移点を有する樹脂粒子をも使用することができ、従って、従来では使用できなかった比較的低い温度のガラス転移点の樹脂をも使用することが可能となる。

本発明のインクジェットプリンター用インクは、

水性媒体中に分散された着色樹脂粒子を、一般に全体当り1乃至50重量%、特に5乃至25重量%の濃度で含有する。

水性媒体としては、水または水と水に溶解可能な有機溶媒との混合媒体を使用することができ、有機溶媒としては、例えば、上記分散重合法で利用した有機溶媒があげられる。

さらに、本発明のインクには、上記水性媒体と着色樹脂粒子の他に、分散液の調製のために由來する乳化剤、分散安定剤、分散安定助剤等の分散のために望ましい成分や、インクに望ましい配合成分を含有し得る。分散安定剤として、上記した水溶性分散安定剤を使用することができ、例えば、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダ、澱粉、セルロース、ポリエチレンオキサイド等を使用すると、着色樹脂粒子の記録紙に対する定着性をも向上することができる。この水溶性分散安定剤を定着性向上のために使用するとき、その配合量は樹脂粒子基準で10〜200重量%が好ましい。

また、上記着色樹脂粒子と水性媒体との比重差

を小さくするために使用される水性媒体に溶解可能な水溶性化合物としては、無機化合物、有機化合物のいずれも使用することができる。この水溶性化合物は水溶液としたときの比重が1.00以上のものが好適に使用される。無機化合物としては、例えば、以下のものがあげられ、特に無機塩類が好ましい。

AgNO<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, AlK(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, AlNH<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCl<sub>2</sub>, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, BeCl<sub>2</sub>, Be(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, BeSO<sub>4</sub>, Br<sub>2</sub>, CaBr<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, CaI<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, CdCl<sub>2</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CdSO<sub>4</sub>, Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, CoCl<sub>2</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CoSO<sub>4</sub>, CrCl<sub>3</sub>, Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CrO<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CuCl<sub>2</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>, FeCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, FeSO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, HBr, HCl, HClO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, HF, HI, HIO<sub>3</sub>, HIO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub>混酸, HgCl<sub>2</sub>, KBr, KBrO<sub>3</sub>, KCl, KClO<sub>3</sub>, KCrO<sub>4</sub>, KCN, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, KCr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, KF, KFe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, KHCO

3, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, KHSO<sub>4</sub>, KI, KIO<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, KSCN, KNO<sub>2</sub>, KNO<sub>3</sub>, KOH, K<sub>2</sub>S, KSH, K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, La(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, LiBr, LiCl, LiI, LiNO<sub>3</sub>, LiOH, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgBr<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, MgI<sub>2</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, MnCl<sub>2</sub>, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, MnSO<sub>4</sub>, NH<sub>2</sub>OH, NH<sub>2</sub>OH-HCl, NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Br, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, (NH<sub>4</sub>)Cr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>F, (NH<sub>4</sub>)Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>I, NH<sub>4</sub>SCN, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-2HCl, Na<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, NaBO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, NaBr, NaBrO<sub>3</sub>, NaCl, NaClO<sub>3</sub>, NaClO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, NaF, Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, NaHSO<sub>4</sub>, NaI, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, NaNO<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub>, NaOH, NaPO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Na<sub>2</sub>S, NaSCN, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, NiCl<sub>2</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NiSO<sub>4</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, PtCl<sub>4</sub>, RbNO<sub>3</sub>, RbOH, Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, SnCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>4</sub>, SrCl<sub>2</sub>, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ThCl<sub>4</sub>, Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Ti(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, WO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, 水ガラス, 石灰乳。

水溶性化合物は1種または2種以上併用される。

これらの水溶性化合物を水性媒体に溶解させることにより、水性媒体の比重を高めることができ、そのことにより着色樹脂粒子と水溶性媒体との比重差を小さくして分散性を向上することができる。

さらに、本発明のインクには、例えば、着色樹脂粒子の湿潤性や再湿潤性を高める目的でエチレングリコール、グリセリン、各種多価アルコール等を含有し得る。更に、インク中に混入する金属イオンを封鎖する目的で各種キレート化剤等の金属封鎖剤を配合し、インクや画像の保存性を向上させるために、各種殺菌剤、防カビ剤、香料、紫外線吸収剤、酸防止剤等を配合し得る。

以下にインクの代表的な処方例（重量基準）を示す。

着色樹脂粒子	10～30	重量部
界面活性剤	0.05～1	“
水溶性高分子系分散剤	0.01～20	“
多価アルコール	10～20	“
キレート化剤	0.5～1	“
防カビ剤	0.1～0.5	“

らに、インクの分散安定性を高めることができ、目詰まりを防止でき、また画像の定着性が向上したことにより擦れ等によって画像がかすれることもない。

#### (実施例)

以下、本発明を実施例に基づいてより詳しく説明する。

#### 実施例 1

1ℓのセパラブルフラスコにイソプロピルアルコール500g、ステレン170g、および2,2'-アゾビスイソブチロニトリル5gを仕込み、攪拌速度100rpm、70℃で18時間反応させて、体積平均粒径が3μmの樹脂粒子を得た。このフラスコにアントラキノン系黒色分散染料（BASF Palanil Black FD-BS）15gを分散させ、80℃で5時間染色した。このエマulsionを濾過して黒色の樹脂粒子を得た。

上記の黒色粒子（密度＝約1.05）10gとリン酸三カルシウム粉末1gを8重量%の塩化ナトリウム水溶液（密度＝約1.05）90gに分散し、インクジェットプリンター用インクを得た。

水溶性化合物	2～30	“
水	50～200	“

次に本発明のインクの定着方法を説明する。この方法に使用する着色樹脂粒子のガラス転移点は、上記したように、10～200℃が好ましく、さらに好ましくは30～70℃である。

本発明に使用される加熱手段としては、ヒートローラーやフラッシュ等公知の加熱手段を使用することができる。加熱手段で上記記録紙上に噴出されたインクを加熱することにより、樹脂粒子を溶解させて樹脂粒子を記録紙の繊維間に浸透させると共に、樹脂粒子同士を相互に融着させることで記録紙への定着性を向上することができる。

#### (発明の効果)

本発明によれば、着色された樹脂粒子をインクジェットプリンター用インクの着色剤としたことにより、インクドットのにじみを防止しつつ、高濃度、高コントラスト、高解像度の記録画像を形成することができ、しかも形成される画像は耐水性や定着性にも優れているという利点がある。さ

このインクをノズル径70μmインクジェットプリンターを使用して印字したところ、にじみは全く発生しなかった。

また、このインクを24時間放置しておいたが粒子の沈降は全く観察されなかった。

#### 実施例 2

水90gに高分子量ポリビニルアルコール（日本合成化学工業（株）社製 GL-03、重合度1500以上、部分ケン化物）1gと低分子量ポリビニルアルコール（日本化学工業（株）社製 GH-17、重合度1000以下、部分ケン化物）20gを完全に溶解した後、実施例1で合成した黒色樹脂粒子10gを分散してインクジェットプリンター用インクを得た。このインクを実施例1で使用したプリンターで印字したところ、にじみは全く発生しなかった。

また、印字した文字が乾燥した後に手で擦っても文字は全く乱れなかった。

#### 実施例 3

1ℓのセパラブルフラスコにイソプロピルアルコール400g、水150g、ステレン130g、2-エチルヘ

キシルメタクリレート40g、ジビニルベンゼン1g  
および2,2'-アゾビスイソブチロニトリル5gを仕  
込み、攪拌速度100rpm、70℃で18時間反応させて、  
体積平均粒子が3 $\mu$ mの樹脂粒子を得た。このフ  
ラスコにアゾ系黒色分散染料（三井東圧染料(株)  
社製 SPR Black #200）15gを分散させ、80℃で5  
時間染色した。このエマルションを濾過して黒色  
の樹脂粒子を得た。この樹脂粒子のT<sub>g</sub>を示差走査  
熱量計（DSC）で測定したところ63℃であった。

上記の黒色粒子10gとドデシルベンゼン硫酸ナト  
リウム1gを水90gに分散、溶解して黒色のインク  
ジェットプリンター用インクを得た。このインク  
を実施例1で使用したプリンターで印字したところ、  
にじみは全く発生しなかった。

上記のインクで印字した書類は通常の使用条件  
では画像は乱れなかったが印字した文字を強く指  
で擦るともじは薄くなった。しかしながらこの書  
類を定着温度180℃の熱定着機にかけたところ指で  
強く擦っても文字は鮮明なままであった。

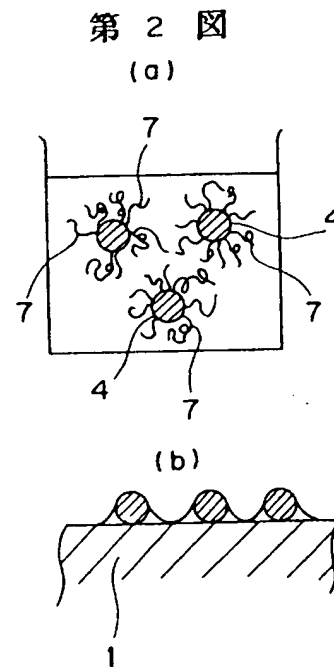
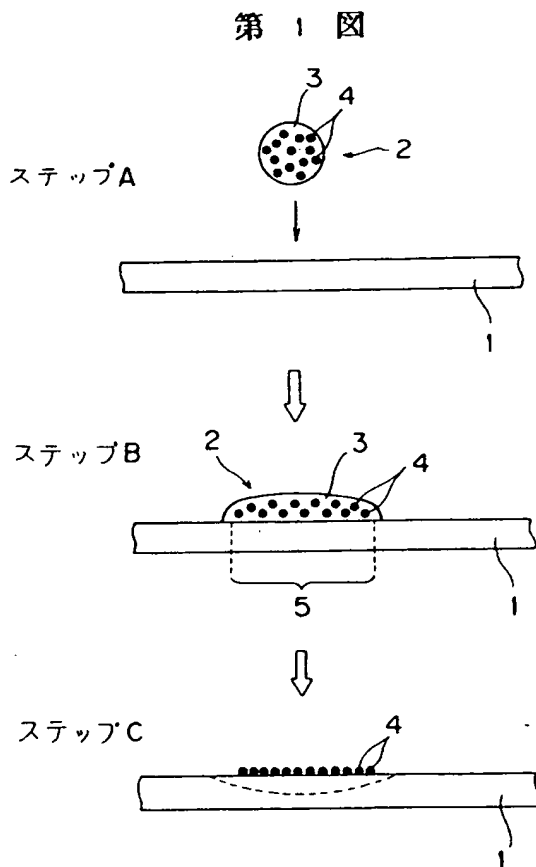
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明のインクジェットプリンター用  
インクの機能を説明するための図、第2図(a)  
及び(b)は分散安定剤による定着性の向上効果  
を説明するための図、第3図は本発明のインクジ  
ェットプリンター用インクの製造工程を説明する  
ための図である。

以上

出願人 三田工業株式会社

代理人 弁理士 山本秀策





第 3 図

